

УДК 620.22–022.532

МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2014 г. И. В. Запороцкова¹, Л. В. Кожитов², Н. А. Аникеев¹,
О. А. Давлетова¹, Д. Г. Муратов³, А. В. Попкова², Е. В. Якушко²

¹Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Россия,

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия,

³Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., д. 29, Москва, Россия, 119991, Россия

Теоретически изучена структура и электронно–энергетическое строение металлоуглеродных нанокмпозитов на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН), легированного атомами меди, кремния, железа, кобальта, никеля, с использованием неэмпирического метода функционала плотности. Определено влияние азота, входящего в состав ППАН, на стабильность нанокмпозитов и их проводящее состояние. Методом РФА экспериментально изучена структура, а также исследованы электрофизические свойства нанокмпозитов, полученных под действием ИК–нагрева на основе ПАН и соединений соответствующих металлов. Установлено, что в результате обработки прекурсоров, представляющих собой системы ПАН–MeR (где Me — Cu, Co, Ni, Fe; R — хлорид ион, ацетат–ион), формируются металлоуглеродные нанокмпозиты, в которых наночастицы металлов равномерно распределены в нанокристаллической углеродной матрице на основе ППАН. Показано, что электропроводность металлоуглеродных нанокмпозитов носит активационный характер, определяется температурой синтеза нанокмпозитов и изменяется от 10^{-1} до 10^3 См/см в интервале температур получения $T = 600\div 900$ °С. Энергия активации проводимости также определяется температурой синтеза, что объясняется изменениями в структуре и химическом составе получаемых материалов. Установлено, что результаты расчета энергетических характеристик нанокмпозита согласуются с экспериментом.

Ключевые слова: пиролизированный полиакрилонитрил, переходные металлы, металлоуглеродные нанокмпозиты.

Введение

Современная электроника характеризуется стремительным технологическим прогрессом, который приводит к экспоненциальному (во времени) уменьшению размеров объектов и развитию нанотехнологии. Нанотехнология имеет дело с объектами нанометровых размеров (параметр которых хотя бы в одном измерении составляет не более 100 нм) и способами их получения и реализации [1]. В современной электронике могут найти применение новые материалы, представляющие собой металлоуглеродные нанокмпозиты, которые в наномасштабе являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц составляет приблизительно от 1 до 100 нм) в углеродной матрице и сочетающие выгодные свойства органических и неорганических веществ, полезные с точки зрения практического применения. Например, углеродные нанокмпозиты могут быть использованы в качестве эффективного экрана, который понижает электромагнитное излучение сотового телефона. Так, введение композита с медью в

слой неэкранирующего покрытия телефона толщиной 3 мм способно экранировать электромагнитное излучение на частотах 1—2 ГГц с эффективностью 65 дБ.

В настоящее время интенсивно исследуют металлоуглеродные нанокмпозиты на основе органических полупроводников. Большое внимание уделяется изучению процесса пиролиза полиакрилонитрила (ПАН), в результате которого получается углеродный материал, обладающий перспективными физическими, химическими и механическими свойствами. Был предложен эффективный способ производства углеродных покрытий с помощью интенсивного ИК–облучения (ИК–нагрева) [2—9]. Химические превращения, происходящие при ИК–нагреве ПАН, приводят к образованию полисопряженных структур. Степень упорядоченности этих структур определяется интенсивностью ИК–излучения (температурой ИК–нагрева) и продолжительностью обработки. Полученные покрытия имеют сложную многофазную структуру, основным компонентом которой является углеродная графитоподобная фаза.

Запороцкова Ирина Владимировна¹ — директор Института приоритетных технологий, доктор физ.–мат. наук, профессор; **Кожитов Лев Васильевич**² — доктор техн. наук, профессор, kozitov@misys.ru; **Аникеев Никита Андреевич**¹ — аспирант; **Давлетова Олеся Александровна**¹ — кандидат физ.–мат. наук, доцент; **Попкова Алена Васильевна**² — аспирант; **Муратов Дмитрий Геннадиевич**³ — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник; **Якушко Егор Владимирович**² — ассистент.

В присутствии соединений металлов процессы химических превращений в ПАН претерпевают ряд изменений, что выражается в снижении температур образования циклической структуры полимера, а в дальнейшем — в формировании наночастиц металла, равномерно распределенных и включенных в структуру углеродной матрицы. Свойства металлоуглеродных нанокомпозитов зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых может составлять до 50 %. Межфазная область обладает специфическими механическими свойствами, отличными от свойств как матрицы, так и металлических наночастиц. В нанокомпозитах поверхность наночастиц химически связана с углеродной матрицей и образует ионные и координационные связи, ограничивающие подвижность молекулярных цепей или их сегментов.

Существенный интерес к наноструктурированным материалам, включающим в свой состав наночастицы ферромагнитных металлов и сплавов, вызван специфическими магнитными свойствами, проявляющимися в наноразмерном состоянии: высокая намагниченность, возможность изменения значений коэрцитивной силы за счет зависимости этой величины от размеров наночастиц, более низкая температура Кюри, высокая анизотропия и т. д. Так, композиционные материалы, включающие наночастицы 3d-металлов (Fe, Co, Ni) или их оксиды, представляют интерес с точки зрения использования в качестве гетерогенных катализаторов нефтехимических процессов [10, 11], компонентов дисперсных

радиопоглощающих сред [12—15] в высокочастотных устройствах [16, 17], магниторезонансной томографии [18] и биомедицине [19]. Углеродные пленки используют для изготовления холодных катодов с интенсивной эмиссией электронов ($\sim 10^6$ см⁻²), низким порогом напряжения ($V < 1,5$ В/мм) и высокой плотностью эмиссионного тока (> 100 мА/см²) [20].

Несмотря на активное использование и многочисленные экспериментальные исследования нанокомпозитов на основе пиролизованного ПАН (ППАН), до настоящего времени остается неизученной геометрическая структура (морфология) и особенности электронно-энергетического строения полученных материалов. Оптимальная структура ППАН была определена в работе [21] с использованием полуэмпирических методов MNDO, PM3 и метода функционала плотности (с функционалом V3LYP, PBE). Ниже рассмотрены результаты теоретического и экспериментального исследования металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН, включающих наночастицы кремния, железа, кобальта, никеля и меди.

Получение металлоуглеродного нанокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила

ПАН синтезировали в присутствии окислительно-восстановительной каталитической системы по методике, представленной в работе [22]. Пленки композиций-предшественников (так называемые прекурсоры) получали из совместного раствора в

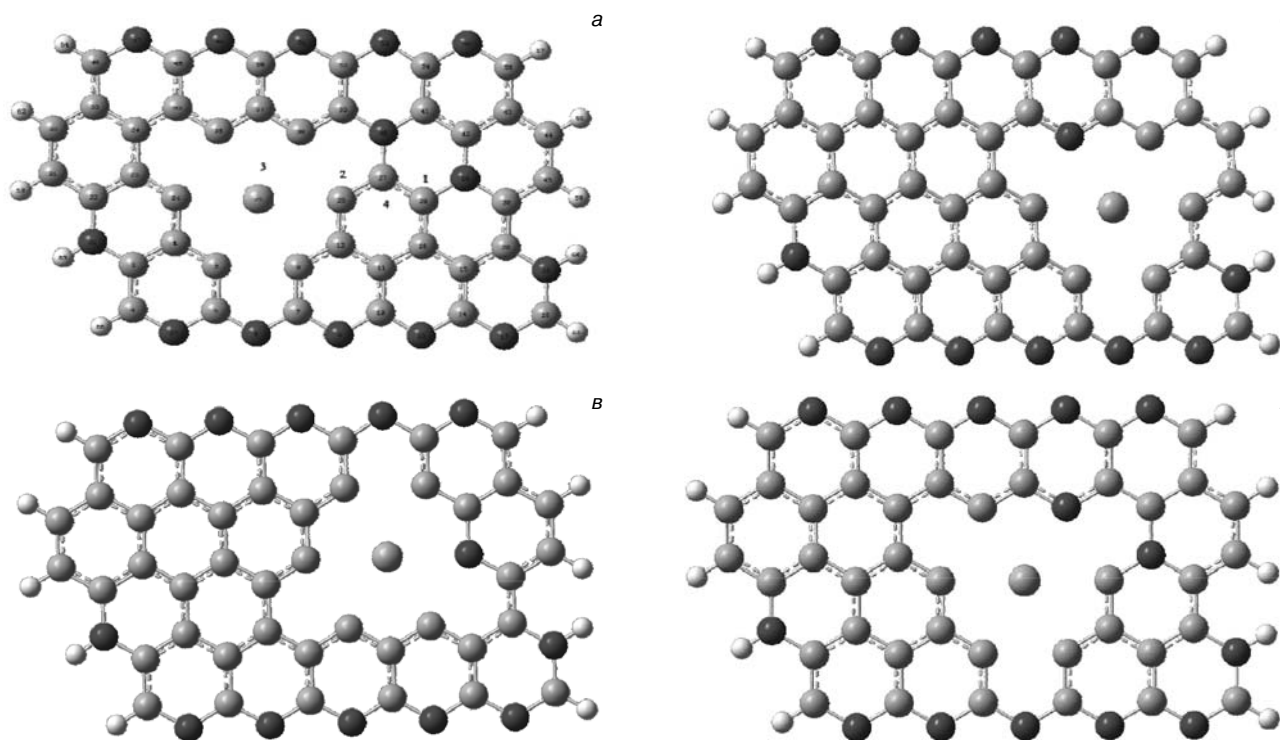


Рис. 1. Возможные варианты (1–4) расположения атомов металла в монослое ППАН: а — атом металла находится в положении 3; б — в положении 1; в — в положении 4; г — в положении 2

диметилформамиде (ДМФА) (производства фирмы Fluka, 99,5 %) ПАН, гидратов хлоридов никеля (II) (Acros Organics, 99 %), ферроцена (Acros Organics, 99 %), ацетата кобальта (II) (Acros Organics, 99 %), ацетата меди (II) (Acros Organics, 99 %) с последующим удалением растворителя при $T \leq 70$ °С. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 % (масс.), что определяется оптимумом между вязкостью раствора, количеством используемого растворителя и продолжительностью процессов удаления растворителя. Концентрация металлов в прекурсор составляла 20 % (масс.) по отношению к массе полимера.

Пиролиз проводили в ИК-камере установки ИК-пиролиза QHC-P610CP (производства ULVAC-Rico, Япония). Предварительно прекурсор выдерживали при температуре 150 и 200 °С в течение 15 мин на каждой. Процесс проводили в вакууме ($P \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$ мм рт. ст.). Такая обработка необходима для удаления связанного с полимером растворителя и первоначального структурирования ПАН, что приводит к формированию жесткой циклической структуры макромолекул и частичным межмолекулярным сшивкам. За счет этого затрудняется диффузия соединений металла в матрице полимера и формируется (закрепляется) равномерное распределение металла. Далее следовал нагрев до температуры основного процесса ИК-пиролиза, которая составляла 600–900 °С. Время экспозиции при заданной температуре ИК-нагрева составляло 2 мин.

Фазовые и структурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы Rigaku (Япония) с фокусировкой по Бреггу–Брентано на FeK_α -излучении в непрерывном режиме, а также на рентгеновском дифрактометре ЕММА (Enhanced multi-materials analyzer), (Австралия), излучение CuK_α , графитовый монохроматор.

Теоретические исследования металлоуглеродных наноконкомпозитов на основе ПАН

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных наноконкомпозитов на основе ППАН использовали модель монослоя углеродного материала, в котором присутствовал атом металла. Считали, что этот атом встраивается в плоскость ППАН, фактически замещая четыре соседних атома углерода. В качестве замещающих элементов использовали атомы кремния, железа, кобальта, никеля и меди. Для выполнения расчетов наноконкомпозита выбирали кластер, содержащий, помимо ато-

мов углерода, 6,7 % водорода, 8,71 % азота и 0,67 % замещающего элемента (металла). Расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием потенциала B3LYP [23]. Исследовали четыре варианта расположения атома металла в плоскости монослоя ППАН, различающиеся атомарным окружением, а именно, наличием (или отсутствием) атома азота в ближайшем окружении. Положение внедренного металлического атома выбирали примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Рассмотренные варианты представлены на рис. 1 и отмечены цифрами 1, 2, 3 и 4. Варианты 1 и 4 предполагают наличие атома азота в ближайшем окружении атома металла на расстоянии до первого соседа, вариант 2 — наличие атома азота на расстоянии второго соседа, для варианта 3 в окружении до третьего соседа атома азота нет.

В результате расчетов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, была получена пространственная конфигурация наноконкомпозита для каждого варианта расположения атома металла. Анализ результатов обнаружил, что для всех вариантов и всех рассмотренных атомов металлов происходит искривление плоскости монослоя наноконкомпозита, полученного из изначально планарного монослоя ППАН. На рис. 2 в качестве примера представлен кластер металлоуглеродного наноконкомпозита с атомом кремния.

Анализ полученных результатов для всех вариантов расположения атомов металлов позволил определить энергии связи $E_{\text{св}}$ систем и ширину запрещенной зоны ΔE_g наноконкомпозита (табл. 1). Установлено, что введение атома металла в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН. Для всех выбранных атомов металла, помещенных в положение, соответствующее варианту 3 (атом азота находится на расстоянии, превышающем расстояние до третьего соседа по отношению к атому металла), ширина запрещенной зоны оказалась наименьшей по сравнению со всеми остальными вариантами расположения металлического атома в монослой. Анализ электронно-энергетического строения наноконкомпозита показал, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны. Состояниям

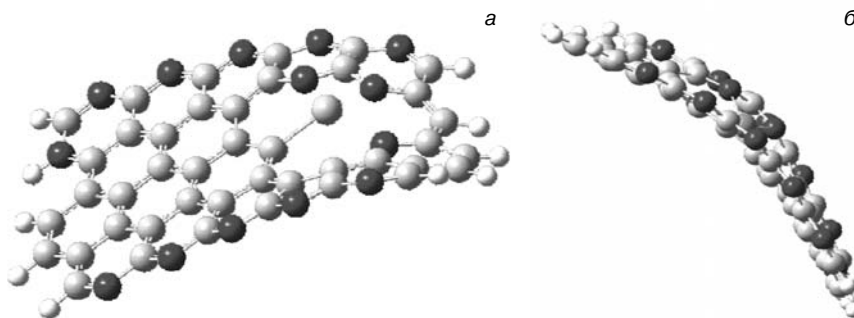


Рис. 2. Пространственная конфигурация кластера ППАН с атомом кремния:
а — вид сверху; б — вид сбоку

Таблица 1

Основные характеристики металлокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила с атомами кремния, кобальта, железа, никеля и меди для различных вариантов их расположения в плоскости системы

Вариант	Кремний		Кобальт		Железо		Никель		Медь	
	$E_{св}$, эВ	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ	ΔE_g , эВ	$E_{св}$, эВ	ΔE_g , эВ
1	2,52	2,84	2,65	0,73	4,10	1,47	2,71	0,84	1,48	1,36
2	2,67	2,74	2,37	0,33	7,07	0,90	2,73	0,98	2,71	1,55
3	1,45	1,35	1,71	0,28	4,10	0,38	2,70	0,73	2,70	0,33
4	2,69	2,75	1,44	0,33	2,70	0,93	2,71	0,76	2,71	1,01

Примечание. Для чистого ППАН $E_{св} = 7,69$ эВ, $\Delta E_g = 3,4$ эВ.

валентной зоны отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят $2s$ - и $2p$ -атомные орбитали (АО) атомов углерода и азота. Дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие $2p$ -АО атомов углерода. Для ППАН с внедренным атомом кремния, наряду с вкладами атомов углерода и азота, обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят $2s$ - и $2p$ -АО атома кремния. Причем уровни кремния расположены на границе валентной зоны, что приводит к подъему потолка валентной зоны по сравнению с чистым ППАН и соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны. Анализ электронно-энергетического строения нанокompозита с внедренными атомами Fe, Co, Ni, Cu показал, что соответствующие им уровни дают вклад в дно зоны проводимости. Это также приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН.

Анализ зарядового состояния системы обнаружил, что в результате перераспределения электрон-

ной плотности на атомах металла появляется положительный заряд, а атомы ближайшего окружения оказываются отрицательно заряженными (табл. 2). Данные расчеты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия между металлами и системой сопряженных связей в ППАН с образованием комплексов, вызывающих смещение электронной плотности металла на двойные связи $C=C$ с поляризацией области материала, состоящей из ближайших к металлу атомов.

**Экспериментальное исследование
металлоуглеродных нанокompозитов,
включающих наночастицы Cu, Fe, Co и Ni**

Экспериментально получены металлоуглеродные нанокompозиты на основе ПАН и соединений металлов (C/Me). В процессе ИК-пиролиза происходит ряд химических превращений в ПАН и композитах. Причем в случае композитов процессы циклизации нитрильных групп и образование $C=C$ и $C=N$ си-

Таблица 2

**Значения зарядов на внедренных атомах металлов и ближайших к ним атомах в плоскости
монослоя нанокompозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила для различных вариантов
расположения металлических атомов в плоскости системы**

Вариант	Заряды	Кремний	Кобальт	Железо	Никель	Медь
1	q_{Me}	1,06	1,12	0,89	1,05	1,14
	$q_{ср.сосед.}$	-0,17	-0,34	-0,27	-0,73	-0,42
2	q_{Me}	1,03	1,28	1,23	1,12	1,25
	$q_{ср.сосед.}$	-0,26	-0,20	-0,27	-0,51	-0,45
3	q_{Me}	1,04	0,98	1,05	0,91	1,11
	$q_{ср.сосед.}$	-0,38	-0,41	-0,25	-0,31	-0,29
4	q_{Me}	1,19	1,18	0,97	1,07	1,07
	$q_{ср.сосед.}$	-0,44	-0,35	-0,42	-0,53	-0,21

Обозначения: q_{Me} — заряд на атоме металла; $q_{ср.сосед.}$ — среднее значение зарядов атомов, находящихся рядом с атомом металла.

системы полисопряжения протекают в условиях сниженных температур. При этом металлы группы железа образуют различные комплексы с полимером [24, 25]. Так, железо может координироваться как к нитрильным группам полимера, за счет чего преимущественно образуется $—C\equiv C—$ система полисопряжения, так и с образовавшейся $—C\equiv N—$ системой полисопряжения ПАН. Кобальт, введенный в состав полимера в виде хлорида, образует комплексы в первую очередь с $—C\equiv N—$ системой сопряжения. Аналогичная ситуация наблюдается и для композитов с хлоридом никеля. В композитах, содержащих железо, наблюдается более интенсивное комплексобразование, по сравнению с композитами, содержащими кобальт и никель.

По данным вторичной ионной масс-спектрометрии [26] в продуктах пиролиза ПАН обнаружены ионы с массами: 1, 2, 16, 17, 18, 27, 28, 42, 43, 44. Эти массы соответствуют газообразным продуктам пиролиза H_2 (2), CH_4 (16), NH_3 (17), H_2O (18), HCN (27), CO (28), C_3H_6 (42), $C_2H_4 = NH$ (43), CO_2 (44).

В условиях ИК-нагрева, наряду с формированием графитоподобной структуры матрицы, происходит эффективное восстановление металла с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН [6–9].

В результате ИК-нагрева композиций на основе ПАН и соединений $3d$ -металлов ($FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$) при температурах 500–900 °C формируются нанокompозиты (Fe/C , Co/C , Ni/C), в которых наночастицы металла равномерно распределены в углеродной матрице. Размер (d) наночастиц металла и распределение по размерам определяются условиями процесса получения нанокompозитов, температурой ИК-нагрева и концентрацией металла в прекурсор. Для интервала температур синтеза $T = 400\div 900$ °C и концентрации металла в прекурсор 10–30 % (вес.) получены следующие значения:

Металл	d , нм
Fe	5–25
Co	10–80
Ni	10–50

С ростом температуры синтеза, средний (доминирующий) размер наночастиц металла увеличивается, при этом распределение смещается в сторону больших размеров наночастиц.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что нанокompозиты представляют собой систему из углеродной графитоподобной матрицы ППАН, сформированной в процессе ИК-нагрева ПАН, и распределенных в ней наночастиц соответствующего металла. На рис. 3 представлены дифрактограммы нанокompозитов Ni/C , полученных при $T = 400\div 700$ °C.

На рентгеновской дифрактограмме образцов, полученных при $T \geq 500$ °C, четко фиксируется по-

явление рефлексов нульвалентного никеля. Также в области углов $2\theta = 25^\circ\div 35^\circ$ наблюдается гало с максимумом, отвечающим графиту, что соответствует углеродной графитоподобной матрице ППАН. Также для образцов, синтезированных при $T \leq 500$ °C наблюдается присутствие следов хлорида никеля и оксида никеля. При этом начинается формирование фазы нульвалентного никеля.

Аналогичная тенденция наблюдается для нанокompозитов, включающих другие металлы. На дифрактограммах фиксируются рефлексы, соответствующие наночастицам нульвалентного металла. Также происходит формирование углеродной графитоподобной матрицы, размер кристаллических областей которой увеличивается с ростом температуры синтеза. На рис. 4 приведены типичные дифрактограммы образцов нанокompозитов Cu/C , Co/C и Fe/C , синтезированных при $T = 700$ °C.

Изучение электрофизических характеристик нанокompозитов проводили на тонких пленках (~1 мкм), полученных на кварцевых диэлектрических подложках. Установлено, что электрофизические свойства металлоуглеродных нанокompозитов на основе ПАН и металлов группы железа, полученных под действием ИК-нагрева, определяются рядом условий процесса получения, а именно: температурой ИК-нагрева, продолжительностью финальной стадии процесса, концентрацией и природой вводимого металла.

Получены пленки нанокompозитов Ni/C , Co/C и Fe/C на кварцевых подложках с исходным содержанием металла 10 % от массы полимера. Измерения удельной электропроводности σ пленок металлоуглеродного нанокompозита показали, что этот параметр зависит от температуры получения. На рис. 5 приведены полученные диапазоны изменения значений для исследованных пленок нанокompозитов в интервале температур получения от 600 до 900 °C:

С ростом температуры получения в матрице происходит ряд химических и структурных пре-

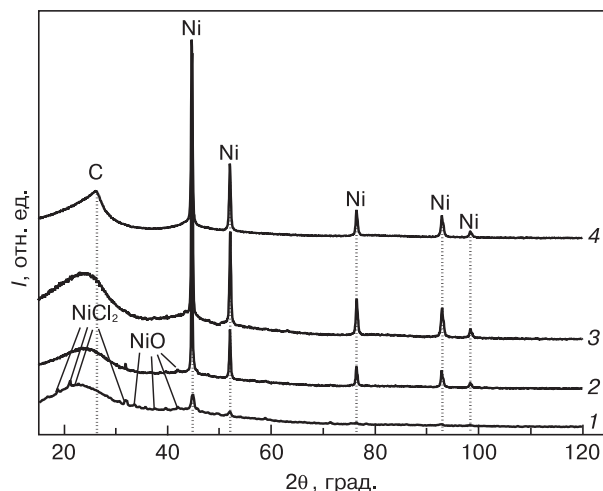


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов Ni/C , полученных при различных температурах T , °C: 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600; 4 – 700

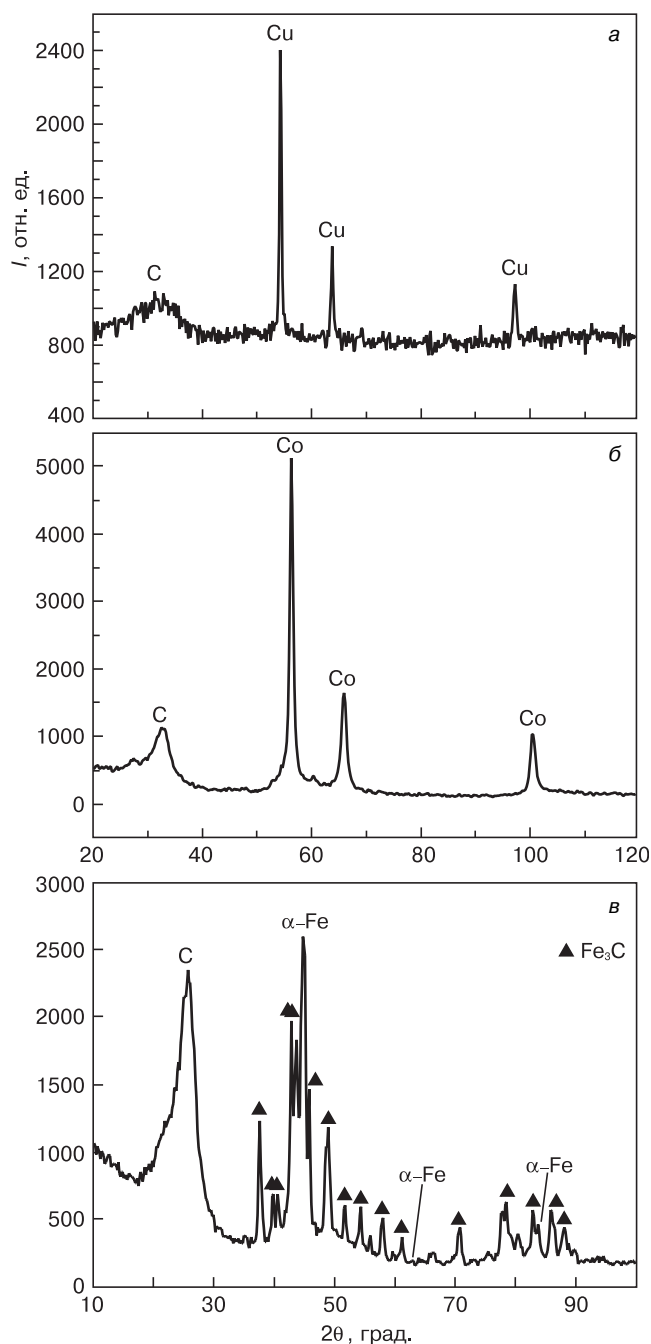


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов, синтезированных при 700 °C: а — Cu/C; б — Co/C; в — Fe/C

вращений, приводящих к формированию графитоподобной структуры, размеры кристаллитов которой в интервале температур 600—900 °C изменяются от 1,8 до 3,1 нм. Электропроводность матрицы, таким образом, определяется степенью упорядоченности структуры. Металлы участвуют в процессах химических превращений, катализируя их на низкотемпературной стадии ИК-нагрева. Толщина пленок нанокompозита существенно изменяется (приблизительно в 2 раза) в интервале температур 25—900 °C, что связано с процессами химических и структурных превращений в ПАН, сопровождаемыми выделением газообразных продуктов деструкции полиме-

ра. Установлено, что нанокompозит Ni/C обладает большей электропроводностью, чем нанокompозиты Co/C и Fe/C при прочих равных условиях. Это, по-видимому, определяется природой вводимого металла (т. е. его химическими и физическими свойствами, которые проявляются в процессе пиролиза прекурсора). Так, в случае нанокompозитов Fe/C возможно образование карбида железа или, что вероятнее, наночастиц железа в оболочке из карбида, что может снизить электропроводность нанокompозита в целом. Никель, являясь сильным катализатором дегидрирования, может вызывать значительное снижение концентрации связанного водорода в нанокompозите и способствовать формированию более протяженных участков сопряженных двойных связей, что повышает электропроводность пленки в целом.

Электропроводность металлоуглеродных нанокompозитов на основе ПАН и различных металлов носит активационный характер. Определяется это в первую очередь механизмами проводимости углеродной матрицы, характерными для большинства углеродных наноматериалов. Энергия активации проводимости зависит от температуры получения материалов (рис. 6).

Для нанокompозитов также наблюдается активационный характер электропроводности. При этом энергия активации проводимости зависит и от концентрации металла (рис. 7).

Из сопоставления экспериментальных результатов и расчетов следует, что предложенная модель монослоя нанокompозита на основе ПАН в значительной степени соответствует реальным материалам. В частности, ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основе модели монослоя, в значительной степени совпадает с энергией активации проводимости углеродного материала на основе ПАН (ППАН), синтезированного при температурах ≈ 600 °C, а также нанокompозитов, синтезированных в интервале температур 600—800 °C. Анализ различного расположения атома металла в структуре

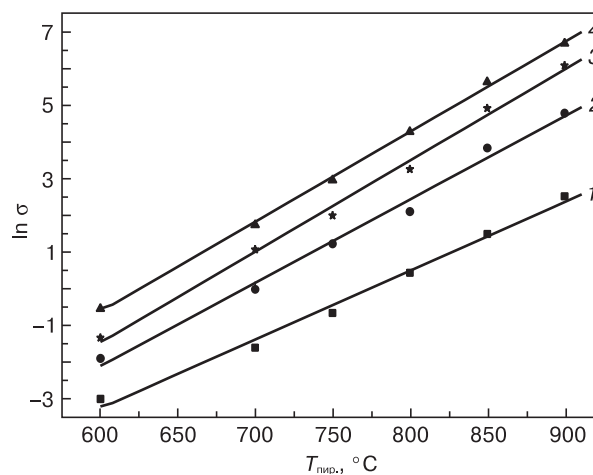


Рис. 5. Зависимости электропроводности пленок ПАН (1) и нанокompозитов Me/C (2—4) от температуры получения: 2 — Fe/C; 3 — Co/C; 4 — Ni/C

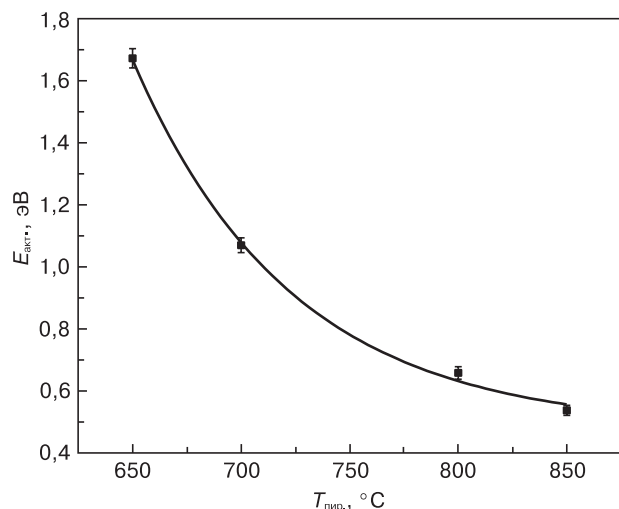


Рис. 6. Зависимость энергии активации проводимости материала углеродной матрицы на основе ПАН от температуры синтеза

монослоя позволяет рассматривать данную модель как модель материала, содержащего различное количество азота и водорода, т. е. нанокompозитов, синтезированных при различных условиях. Так, с увеличением температуры синтеза в нанокompозитах значительно снижается содержание водорода и азота [27], что может способствовать различному относительно друг друга расположению атомов металла и атомов матрицы, чем и определяется аномально низкая ширина запрещенной зоны для положения металла 3 (см. рис. 1). Таким образом, с помощью моделирования структуры в рамках теории функционала плотности с использованием потенциала V3LYP возможно прогнозировать морфологию и электрофизические свойства нанокompозитов на основе ПАН и соединений различных металлов, полученных под действием ИК-нагрева.

Заключение

Изучены структура и электронно-энергетическое состояние металлоуглеродного нанокompозита на основе монослоя ППАН с внедренными атомами металлов меди, кремния, железа, кобальта, никеля, замещающими атомы полимерной матрицы ППАН. Установлено, что введение металлических атомов вызывает искривление изначально планарного монослоя ППАН. При этом структура сохраняет свою стабильность. Обнаружено, что наличие атомов металлов в структуре ППАН вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны за счет появления уровней внедренных атомов у потолка валентной зоны (кремний) или дна зоны проводимости (медь, железо, никель, кобальт), что приводит к изменению проводящих свойств полученного нанокompозита.

Синтезированы металлоуглеродные нанокompозиты на основе ПАН и различных металлов (Cu, Fe, Co, Ni), представляющие собой систему углеродной графитоподобной матрицы (ППАН), отличающейся

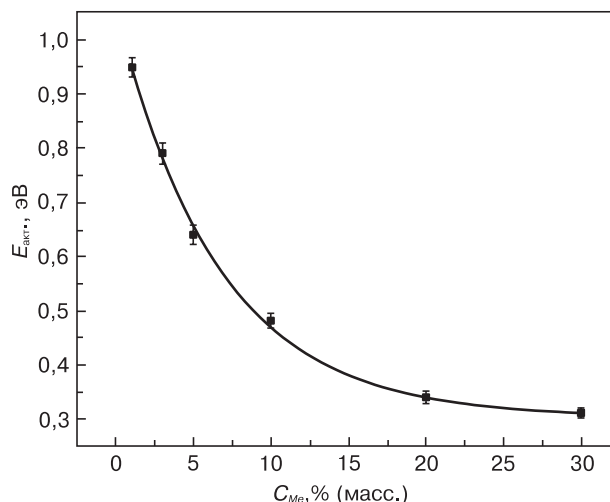


Рис. 7. Зависимость энергии активации проводимости нанокompозитов Co/C, полученных при $T = 700^\circ\text{C}$, от концентрации металла

от графита наличием азота и водорода, и наночастиц соответствующих металлов. Установлено, что электрофизические свойства полученных нанокompозитов определяются температурой синтеза и концентрацией металла. Электропроводность нанокompозитов носит активационный характер, причем нелинейность зависимости определяется свойствами матрицы ППАН нанокompозита.

Путем сопоставления экспериментальных результатов и теоретического расчета показано, что с помощью моделирования структуры в рамках теории функционала плотности с использованием потенциала V3LYP возможно прогнозировать морфологию и электрофизические свойства нанокompозитов на основе ППАН и соединений различных металлов, полученных под действием ИК-нагрева.

Библиографический список

1. Cavin, R. K. Semiconductor research needs in the nanoscale physical sciences: A semiconductor research corporation working paper / R. K. Cavin, J. C. Daniel, V. V. Zhirnov // J. Nanoparticle Res. – 2000. – V. 2. – P. 213.
2. Кожитов, Л. В. Технология материалов микро- и нанoeлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапухин, Ю. Н. Пархоменко – М.: МИСиС, 2007. – 544 с.
3. Kozhitov, L. V. The perspective technological and physico-chemical properties carbon nanocrystalline substance and metal/carbon nanocomposites for fabricating novel materials / L. V. Kozhitov, V. V. Krapukhin, G. P. Karpacheva, S. A. Pavlov, V. V. Kozlov, T. Ph. Limonova, Yu. P. Prazdnikov // Физика электронных материалов. Материалы 2-й Междунар. конф. – Калуга: КГПУ, 2005. – Т. 1. – С. 36–39.
4. Kozhitov, L. V. The perspective technological and physico-chemical properties carbon nanocrystalline substance and metal/carbon nanocomposites for fabricating novel materials. / L. V. Kozhitov, V. V. Krapukhin, G. P. Karpacheva, S. A. Pavlov, V. V. Kozlov // Тр. III Российско-японского семинара «Оборудование и технология для производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов». – М.: Изд-во «Учеба», МИСиС, 2005. – P. 217–234.
5. Kozlov, V. V. The effective method based IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites / V. V. Kozlov, L. V. Kozhitov // Перспективные материалы. Спец. вып. – 2007. – Т. 1. – С. 377–384.
6. Козлов, В. В. Перспективные свойства нанокompозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В. В. Коз-

лов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапучин, Г. П. Карпачева, Е. А. Скрылева // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2006. – № 4. – С. 43–46.

7. **Kozitov, L. V.** The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of Fe and Ni salts and polyacrylonitrile under IR-heating / L. V. Kozitov, A. V. Kostikova, V. V. Kozlov, M. Bulatov // J. Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2012. – N 7. – P. 419–422.

8. **Karpacheva, G. P.** Co–Carbon nanocomposites based on ir-pyrolyzed polyacrylonitrile / G. P. Karpacheva, K. A. Bagdasarova, G. N. Bondarenko, L. M. Zemtsov, D. G. Muratov, N. S. Perov // Polymer Sci. A. – 2009. – V. 51, N 11–12. – P. 1297–1302.

9. **Якушко, Е. В.** Формирование нанокомпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения / Е. В. Якушко, Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, А. В. Попова, М. А. Пущкарев // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 1. – С. 61–65.

10. **Шешко, Т. Ф.** Совместная гидрогенизация оксидов углерода на катализаторах, содержащих наночастицы железа и никеля / Т. Ф. Шешко, Ю. М. Серов. // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 1. – С. 57–60.

11. **Михайлов, Ю. М.** Паровая конверсия глицерина на композиционных материалах, содержащих наночастицы никеля / Ю. М. Михайлов, Л. М. Кустов, В. В. Алешин, А. Л. Тарасов, В. Н. Леонова // Катализ в промышленности. – 2011. – № 1. – С. 66–70.

12. **Лыньков, Л. М.** Радиопоглощающие свойства никель-содержащего порошкообразного шунгита / Л. М. Лыньков, Т. В. Борботько, Е. А. Криштопова // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 9. – С. 44–48.

13. **Jianhua, Zhou.** Design of mesostructured γ -Fe₂O₃/carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications. / Zhou Jianhua, He Jianping, Wang Fao, Li Guoxian, Guo lunxm, Zhao Jiangning, Ma Yiu // J. Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 8211–8214.

14. **Yang, Yong** Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates / Yong Yang, Cailing Xu, Yongxin Xia, Tao Wang, Fashen Li // Ibid. – 2010. – V. 493. – P. 549–552.

15. **Chung, D. Pat.** WO9610901A1. Metal filaments for electromagnetic interference shielding. / D. Chung, X. Shui. 1996.

16. **Hasegawa, D.** / D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321 – P. 746.

17. **Yang, H. T.** Achieving a noninteracting magnetic nanoparticle system through direct control of interparticle spacing / H. T. Yang, D. Hasegawa, M. Takahashi, T. Ogawa // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 94. – P. 013103.

18. **Choi, J. S.** Self-confirming “AND” logic nanoparticles for fault-free MRI / J. S. Choi, J. H. Lee, T. H. Shin, H. T. Song, E. Y. Kim, J. Cheon // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 11015–11017.

19. **Kline, T. L.** Biocompatible high-moment FeCo–Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization / T. L. Kline, Yun–Hao Xu, Ying Jing, Jian–Ping Wang // J. Magn. and Magn. Mater. – 2009. – V. 321. – P. 1525–1528.

20. **Obraztsov, A. N.** Application of nano-carbon cold cathodes for lighting elements. / A. N. Obraztsov, A. P. Volkov, Yu. V. Petrushenko, O. P. Satanovskaya // Nanotech. – 2003. – V. 2. – P. 234.

21. **Запороцкова, И. В.** Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / И. В. Запороцкова, О. А. Давлетова, В. В. Козлов, Л. В. Кожитов, В. В. Крапучин, Д. Г. Муратов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2008. – № 1. – С. 59–65.

22. **Земцов, Л. М.** Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, К. А. Багдасарова // Высокомолекулярные соединения. А. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 977–982.

23. **Dreizler, R. M.** Density Functional Theory / R. M. Dreizler, E. K. U. Gross. – Berlin; Heidelberg : Springer – Verlag, 1990. – 303 p.

24. **Козлов, В. В.** // Особенности образования системы полиспраженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская // Высокомолекулярные соединения. А. – 2001. – Т. 43, № 1. – С. 20.

25. **Кожитов, Л. В.** Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов / Л. В. Кожитов, В. В. Козлов, В. Г. Костишин, А. Т. Морченко, Д. Г. Муратов, А. В. Нуриев, Е. В. Якушко // Материалы 2-й Всеросс. науч.-техн. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области». – Волгоград, 2009.

26. **Козлов, В. В.** О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака. / В. В. Козлов, Г. П. Карпачева, В. С. Петров, Е. В. Лазовская, С. А. Павлов. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2004. – № 4. – С. 45–49.

27. **Муратов, Д. Г.** Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ((C₃H₃N)_n) / Д. Г. Муратов, В. В. Козлов, В. В. Крапучин, Л. В. Кожитов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // Там же. – 2007. – № 3. – С. 26.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания НИТУ «МИСЦ».

Статья поступила в редакцию 13 февраля 2014 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 134–142.

Metalcarbon Nanocomposites Based on Pyrolysed Polyacrylonitrile

Irina Vladimirovna Zaporotskova¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies; **Lev Vasilevich Kozhitov**² — Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozhitov@mis.ru); **Nikita Andreevich Anikeev**¹ — Postgraduate Student; **Olesya Aleksandrovna Davletova**¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor; **Alena Vasilevna Popkova**² — Postgraduate Student; **Dmitry Gennad'evich Muratov**³ — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher; **Egor Vladimirovich Yakushko**² — assistant.

¹**Volgograd State University,**
100 Universitetskii Prospekt, Volgograd 400062, Russia

²**National University of Science and Technology MISiS,**
4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia

³**A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS,**
29 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia

Abstract. The electronic structure and geometry of metal-carbon nanocomposites based on the pyrolyzed polyacrylonitrile (PPAN) with

Cu, Si, Fe, Co, Ni atoms using the DFT method have been theoretically studied. The effect of nitrogen on the stability of PPAN and its conductivity has been determined. The electrophysical properties and structure of metal nanocomposites have been studied using the XFA method. The composites have been produced by IR heating. We suggest that metal-carbon nanocomposites form due to the special processing of the (PAN–MeR) samples. Metal nanoparticles are regularly dispersed in the nanocrystalline matrix of PPAN. The conductivity of this metal-carbon nanocomposites has an activation character and varies from 10^{–1} to 10³ Ohm/sm depending on synthesis temperature (T = 600–900 °C). The results of theoretical and experimental research are in good agreement.

Key words: pyrolyzed polyacrylonitrile, transition metals, metalcarbon nanocomposites.

References

1. Cavin R. K., Daniel J. C., Zhirnov V. V. Semiconductor research needs in the nanoscale physical sciences: A semiconductor

- research corporation working paper. *J. Nanoparticle Res.* 2000, vol. 2, pp. 213.
2. Kozhitov L. V., Kosushkin V. G., Krapukhin V. V., Parkhomenko Yu. N. *Tekhnologiya materialov mikro- i nanoelektroniki* [Materials technology micro- and nanoelectronics]. Moscow: MISiS, 2007. 544 p. (In Russ.)
 3. Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Karpacheva G. P., Pavlov S. A., Kozlov V. V., Limonova T. Ph., Prazdnikov Yu. P. The perspective technological and physicochemical properties carbon nanocrystalline substance and metal/carbon nanocomposites for fabricating novel materials. *Fizika elektronnykh materialov. Materialy 2-i Mezhdunar. konf. Kaluga: KGPU*, 2005, vol. 1, pp. 36–39.
 4. Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Karpacheva G. P., Pavlov S. A., Kozlov V. V. The perspective technological and physicochemical properties carbon nanocrystalline substance and metal/carbon nanocomposites for fabricating novel materials. *Tr. III Rossijsko-yaponskogo seminar «Oborudovanie i tekhnologiya dlya proizvodstva komponentov tverdotel'noi elektroniki i nanomaterialov»*. Moscow: Izd-vo «Ucheba», MISiS, 2005, pp. 217–234.
 5. Kozlov V. V., Kozhitov L. V. The effective method based IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites. *Perspektivnye materialy. Spets. vyp.* 2007, vol. 1, pp. 377–384.
 6. Kozlov V. V., Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Karpacheva G. P., Skryleva E. A. The promising properties of Cu/C nanocomposite manufactured by IR annealing technology. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2006, no. 4, pp. 43–46. (In Russ.)
 7. Kozhitov L. V., Kostikova A. V., Kozlov V. V., Bulatov M. The FeNi₃/C nanocomposite formation from the composite of Fe and Ni salts and polyacrylonitrile under IR-heating. *J. Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2012, no. 7, pp. 419–422.
 8. Karpacheva G. P., Bagdasarova K. A., Bondarenko G. N., Zemtsov L. M., Muratov D. G., Perov N. S. Co-Carbon nanocomposites based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile. *Polymer Sci. A*. 2009, vol. 51, no. 11–12, pp. 1297–1302.
 9. Yakushko E. V., Muratov D. G., Kozhitov L. V., Popkova A. V., Pushkarev M. A. Formation of nanocomposites Ni/C based of polyacrylonitrile under IR-radiation. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2013, no. 1, pp. 61–65. (In Russ.)
 10. Sheshko T. F., Serov Yu. M. Joint hydrogenation of carbon oxides to catalysts containing iron and nickel nanoparticles. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011, vol. 85, no. 1, pp. 57–60. (In Russ.)
 11. Mikhailov Yu. M., Kustov L. M., Aleshin V. V., Tarasov A. L., Leonova V. N. Steam conversion of glycerol to composite materials containing nickel nanoparticles. *Kataliz v promyshlennosti*. 2011, no. 1, pp. 66–70. (In Russ.)
 12. Lyn'kov L. M., Borbot'ko T. V., Krishtopova E. A. Radiopogloshchayushchie svoystva nikel'soderzhashchego poroshkoo-braznogo shungita. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*. 2009, vol. 35, no. 9, pp. 44–48. (In Russ.)
 13. Jianhua Zhou, Jianping He, Fao Wang, Guoxian Li, Lunxm Guo, Jianging Zhao, Yiou Ma. Design of mesostructured γ -Fe₂O₃/carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications. *J. Alloys and Compounds*. 2011, vol. 509, pp. 8211–8214.
 14. Yang Yong, Cailing Xu, Yongxin Xia, Tao Wang, Fashen Li. Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates. *J. Alloys and Compounds*. 2010, vol. 493, pp. 549–552.
 15. Chung D., Shui X. Pat. WO9610901A1. Metal filaments for electromagnetic interference shielding. 1996.
 16. Hasegawa, D., Yang H., Ogawa T., Takahashi M. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2009, vol. 321, p. 746.
 17. Yang H. T., Hasegawa D., Takahashi M., Ogawa T. Achieving a noninteracting magnetic nanoparticle system through direct control of interparticle spacing. *Appl. Phys. Lett.* 2009, vol. 94, p. 013103.
 18. Choi J. S., Lee J. H., Shin T. H., Song H. T., Kim E. Y., Cheon J. Self-confirming “AND” logic nanoparticles for fault-free MRI. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, vol. 132, pp. 11015–11017.
 19. Kline, T. L., Xu Yun-Hao, Jing Ying, Wang Jian-Ping. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization. *J. Magn. and Magn. Mater.* 2009, vol. 321, pp. 1525–1528.
 20. Obratsov A. N., Volkov A. P., Petrushenko Yu. V., Sastanovskaya O. P. Application of nano-carbon cold cathodes for lighting elements. *Nanotech.* 2003, vol. 2, pp. 234.
 21. Zaporotskova I. V., Davletova O. A., Kozlov V. V., Kozhitov L. V., Krapukhin V. V., Muratov D. G. The proton conduction of carbon nanostructures based on pyrolyzed polyacrylonitrile and its practical application. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2008, no. 1, pp. 59–65. (In Russ.)
 22. Zemtsov L. M., Karpacheva G. P., Efimov M. N., Muratov D. G., Bagdasarova K. A. Carbon nanostructures based on IR pyrolyzed polyacrylonitrile. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science*. 2006, vol. 48, no. 6, pp. 977–982. (In Russ.)
 23. Dreizler R. M., Gross E. K. U. Density functional theory. *Berlin; Heidelberg: Springer Verlag*, 1990. 303 p.
 24. Kozlov V. V., Karpacheva G. P., Petrov V. S., Lazovskaya E. V. Especially education system polyconjugated links polyacrylonitrile in a vacuum during heat treatment. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science*. 2001, vol. 43, p. 20. (In Russ.)
 25. Kozhitov L. V., Kozlov V. V., Kostishin V. G., Morchenko A. T., Muratov D. G., Nuriev A. V., Yakushko E. V. Poluchenie i svoystva uglerodnykh nanokristallicheskich materialov i mnogofunktsional'nykh metallopolimernykh nanokompozitov [Preparation and properties of carbon nanocrystalline materials and multi-metal-polymer nanocomposites]. *Materialy 2-i Vseross. nauch.-tekhn. konf. «Nanotekhnologii i nanomaterialy: sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya v usloviyakh Volgogradskoi oblasti»*. Volgograd, 2009. (In Russ.)
 26. Kozlov, V. V., Karpacheva G. P., Petrov V. S., Lazovskaya E. V., Pavlov S. A. On polyacrylonitrile chemical transformations upon heat treatment in a vacuum atmosphere of ammonia. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2004, no. 4, pp. 45–49. (In Russ.)
 27. Muratov D. G., Kozlov V. V., Krapukhin V. V., Kozhitov L. V., Zemtsov L. M., Karpacheva G. P. Studying of the conductivity and semiconductor properties of novel carbon material on the basis of polyacrylonitrile ((S₃H₃N)_n) pyrolysed under action of IR-radiation. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2007, no. 3, pp. 26–30. (In Russ.)

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Ministry of Education within the base part of the state task MISiS.

Received February 13, 2014